

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-161588

(43)Date of publication of application : 23.06.1995

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

(21)Application number : 05-339728

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC

(22)Date of filing : 06.12.1993

(72)Inventor : SAITO KAZUO
HAGIWARA ATSUSHI
OKAMOTO TOSHIJI(54) POLARIZING ELECTRODE FOR ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR, ITS
MANUFACTURE AND ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR USING POLARIZING
ELECTRODE DESCRIBED ABOVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a capacitor, which has the low internal resistance and can instantaneously charge and discharge a large current, by forming the capacitor of solid active carbon obtained by baking a mixture mainly containing the active carbon and a thermosetting resin, and providing a discontinuous part, wherein solid active carbon is not present at the surface and/or inside.

CONSTITUTION: Polycarbodiimide resin powder, active carbon powder and polyvinyl alcohol short fiber are mixed. After the mixture is mixed in a ball mill, the material is put into a frame work and molded under pressure. The molded product is heat-treated to 400°C in the air, and the fiber-shaped material is transpired. Baking is performed to 900°C in the nitrogen gas atmosphere. The baked material is cut so that the communicating hole becomes vertical with respect to the electrode surface, and the plate-shaped electrode is manufactured. The porosity at this time is made to be 20-80%, and the occupying ratio of small holes, whose diameters are 1-5mm, among the total small holes is made to be 95% or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

7-161588

[0007]

[Means for Solving the Problems in the Invention] To accomplish the above-mentioned aim, the constitution of a polarizing electrode for an electric double layer capacitor to be adopted in the invention comprises a solid-state activated carbon obtained by burning a mixture containing mainly activated carbon and a thermosetting resin and is characterized in that the electrode has discontinuous parts where the solid-state activated carbon is absent in the surface and/or the inside. A production method of the electrode is characterized in that it involves mixing mainly activated carbon, a thermosetting resin, and a fibrous component which can be evaporated by heating; heating the mixture for evaporating the fibrous component by the heat based on the necessity; and then firing the resulting mixture.

[0012] As the thermoplastic resin to be used in the invention, conventional known resins such as polycarbodiimide resins, phenolic resins, furan resins, and epoxy resin can be exemplified and this component is also not particularly limited.

[0030] Example 1

A polycarbodiimide resin powder (average particle diameter 10 μm), an activated carbon powder (average particle diameter 10 μm , specific surface area 1,800 m^2/g), and poly (vinyl alcohol) short fiber (fiber diameter 20 μm , fiber length 3 mm) were mixed. The composition is shown in Table 1. The numerals in Table 1 show part by weight (same in following Examples in the case of showing weight ratio).

[0031] These mixtures were mixed in a ball mill for 24 hours. After that, each mixture was set in a die with 50 mm square of the inner size and pressure-compacted at 30 kgf/cm^2 pressure and 100°C for 30 minutes. Each molded product was heated to 400°C in air for evaporating the fibrous material and fired to 900°C in nitrogen gas atmosphere. Each fired product was cut in a manner that the through holes of the product were vertical to the electrode face to obtain a 3 mm-thick plate-like electrode and the porosity and the ratio of fine pores with a diameter in a range of 1 nm to 5 μm to the entire fine pores were measured by a mercury pressure injection method. As a current collector, a glassy carbon (manufactured by Nisshinbo Industries, Inc.) was used, the current collector and the above-mentioned polarizable electrode were stuck to each other by a conductive adhesive. The obtained bonded products were

used as positive and negative electrode and impregnated with a propylene carbonate solution containing 1 mol/L tetrabutylammonium perchlorate in vacuum to produce electric double layer capacitors.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-161588

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058		9375-5E	H 0 1 G 9/ 00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平5-339728	(71) 出願人	000004374 日清紡績株式会社 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月6日	(72) 発明者	斉藤 一夫 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	萩原 敦 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	岡本 利治 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(74) 代理人	弁理士 小林 雅人 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用分極性電極、その製造方法及び前記分極性電極を使用した電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【目的】 従来の欠点を解決して、内部抵抗が低く、数A～数百Aの大電流を瞬時に充放電することのできる電気二重層キャパシタ用分極性電極、その製造方法及びその分極性電極を使用した電気二重層キャパシタを提供する。

【構成】 本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極は、主として活性炭と熱硬化樹脂とを含む混合物を焼成することにより得られる固体状活性炭よりなると共に、その表面及び／又は内部に前記固体状活性炭の存在しない不連続部を有することを特徴とするものであり、又、その製造方法は、主として活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、必要に応じこの混合物を熱処理して前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させ、その後に前記混合物を焼成することを特徴とする。 又、本発明の電気二重層キャパシタの構成は、上記本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極を、少なくとも一組の正極及び負極として用いると共に、電解液を含浸してなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主として活性炭と熱硬化樹脂とを含む混合物を焼成することにより得られる固体状活性炭よりなると共に、その表面及び／又は内部に前記固体状活性炭の存在しない不連続部を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 2】 固体状活性炭は、主として活性炭と熱硬化樹脂とを含む混合物を非酸化性雰囲気中で焼成したものである請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 3】 固体状活性炭の存在しない不連続部が孔である請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 4】 固体状活性炭の存在しない不連続部が、分極性電極に形成した場合の電極面の平面方向或いは略平面方向へ向かう孔である請求項 3 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 5】 固体状活性炭の存在しない不連続部が、分極性電極に形成した場合の電極面の垂直方向或いは略垂直方向へ向かう孔である請求項 3 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 6】 固体状活性炭の存在しない不連続部としての孔が、直径 1 nm 乃至 5 mm の細孔を対象とした場合にそれら細孔が全細孔の 95% 以上となるものである請求項 3 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 7】 固体状活性炭の存在しない不連続部としての孔が、それらの気孔率が 20 乃至 80% のものである請求項 3 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 8】 固体状活性炭の存在しない不連続部が、連通孔である請求項 3 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 9】 固体状活性炭の存在しない不連続部が、主として活性炭と熱硬化樹脂との混合物に対し、加熱により蒸散し得る繊維成分を添加し、この混合物を加熱することにより形成されたものである請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 10】 加熱により蒸散し得る繊維成分が、合成繊維又は天然繊維である請求項 9 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 11】 加熱により蒸散し得る繊維成分が、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレングリコール、セルロース等である請求項 10 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 12】 主として活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、この混合物を焼成して前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 13】 主として活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、この混合物を熱処理して前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させ、その後前記混合物を焼成することを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 14】 加熱により蒸散し得る繊維成分が、合成繊維又は天然繊維である請求項 12 又は 13 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 15】 加熱により蒸散し得る繊維成分が、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレングリコール、セルロース等である請求項 14 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 16】 活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分との混合物を所定の形状に成型する工程を含む請求項 12 又は 13 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 17】 適宜の形状に切断する工程を含む請求項 12 又は 13 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 18】 請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の分極性電極を、適宜の集電体に固着してなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 19】 主として活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、この混合物を熱処理することにより、前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造に用いる成型体。

【請求項 20】 主として活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、この混合物を焼成することにより、前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造に用いる成型体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気二重層キャパシタ用分極性電極、その製造方法及び前記分極性電極を使用した電気二重層キャパシタに関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 電気二重層キャパシタは、小型で大容量のキャパシタとしてマイコンのメモリ等のバックアップ用電源として用いられているが、現在商品化されている電気二重層キャパシタは、内部抵抗が高いためにせいぜい数 mA 程度までの充放電しかできず、従って、内部抵抗の低く、数 A ～ 数百 A の大電流を瞬時に充放電することのできる電気二重層キャパシタの開発が望まれているのが現状である。

【0003】 従来より、電気二重層キャパシタ用の分極性電極については、大電流を充放電することのできる分極性電極を提供するためにさまざまな提案がなされてお

り、例えば、活性炭粉末を電解液と混合してペースト状にしたもの（特開平 1-102914 号公報参照）や、活性炭素繊維（特開平 3-141629 号公報参照）の利用が提案されている。しかしながら、上記活性炭や活性炭素繊維を用いた分極性電極には、活性炭同士が接触が弱いために内部抵抗が高くなったり、或いは、粉落ちや繊維の脱落による容量の低下といった問題点がある。

【0004】そこで、活性炭粉末をフェノールとを混合して不活性雰囲気中で焼成することにより得られる分極性電極が提案されている（特開平 4-288361 号公報参照）が、電極が厚くなると十分に電解液が浸透できず、その結果、キャパシタとして組み立てたときに内部抵抗が増加するという欠点がある。又、電極方向に対して垂直な発泡を施したフェノールフォームを焼成賦活した活性炭素多孔体が提案されている（特開平 4-177713 号公報参照）が、このブロック状のカーボンフォームを賦活することによって得た分極性電極では、内部抵抗の低下や粉落ち等の問題は解決できるものの、賦活が表面にとどまって内部まで十分に行われないうえに、単位体積又は単位重量当たりの静電容量を大きくすることが困難という難点がある。

【0005】更に、発泡剤としてフォーム中に含まれている微量のアルカリ金属或いはアルカリ土類金属が、キャパシタとして組み立てたときサイクル寿命の劣化の原因となるという欠点もあつた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の欠点を解決して、内部抵抗が低く、数 A～数百 A の大電流を瞬時に充放電することのできる電気二重層キャパシタ用分極性電極、その製造方法及びその分極性電極を使用した電気二重層キャパシタを提供することを目的としてなされた。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明が採用した電気二重層キャパシタ用分極性電極の構成は、主として活性炭と熱硬化性樹脂とを含む混合物を焼成することにより得られる固体状活性炭よりなり、共に、その表面及び／又は内部に前記固体状活性炭の存在しない不連続部を有することを特徴とするものであり、又、その製造方法の構成は、主として活性炭と熱硬化性樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、必要に応じこの混合物を熱処理して前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させ、その後前記混合物を焼成することを特徴とするものである。

【0008】更に、上記目的を達成するために本発明が採用した電気二重層キャパシタの構成は、上記本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極を、適宜の集電体に固着してなることを特徴とするものである。

【0009】即ち、本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究の結果、表面及び／又は内部に連

通孔等の不連続部を有する分極性電極が、電解液の含浸性に優れ、分極性電極内に保持されている電解液中のイオンの移動が容易になるので、その結果、電極が厚くても内部抵抗が低く、且つ、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の発泡材を全く含まなくてもよいので、サイクル寿命の長い電気二重層キャパシタを得ることができるのではないかという着想を得、更に研究を続けて本発明を完成させたのである。

【0010】以下に本発明を説明する。

【0011】本発明で用いられる活性炭としては、オガ屑、椰子がら等の天然植物、又は、石炭、石油等から得られる芳香族多環縮合物、或いは、フェノール系、アクリル系、芳香族ポリアミド系、セルロース系等の合成樹脂を炭化し、常法によって賦活したものを挙げることができる、特に限定はされない。又、上記活性炭の形状としては、粉末状、粒状、繊維状等の任意のものを挙げる事ができ、その比表面積も特に限定されないが、 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0012】本発明で用いられる熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリカルボジイミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等の周知の樹脂を挙げることができ、この成分についても特に限定はされない。

【0013】又、本発明で用いられる加熱により蒸散し得る繊維成分としては、後述する本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法における熱処理温度或いは焼成温度により蒸散し得る合成繊維又は天然繊維であればよく、特に限定されないが、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレングリコール、セルロース等を挙げることができる（以下、単に繊維成分と略記する）。

【0014】本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極を製造するには、まず、上記活性炭と、熱硬化性樹脂及び繊維成分とを混合して活性炭混合物を得るのであり、この混合工程では、通常上記のような成分の混合に使用されている攪拌棒、ニーダー、ボールミル、ミキサー、スタスティックミキサー、リボンミキサー等による周知の方法を採用することができる。

【0015】上記活性炭と繊維成分との量比は、目的とする分極性電極の物性等により決定することができるが、例えば、活性炭の 100 重量部に対して繊維成分を 0.01～100 重量部、好ましくは 0.05～80 重量部という範囲を挙げることができる。尚、繊維成分がこの範囲より少ないと、後述する焼成の際の収縮により固体状活性炭の存在しない不連続部が閉塞されてしまうことがあり、電解液の含浸性が向上せず、内部抵抗が高くなってしまふことがあり、逆にこの範囲より多いと、電極の強度が低くなり、実際の使用に耐えられなくなってしまうことがある。

【0016】一方、活性炭と熱硬化性樹脂との量比につ

いても、目的とする分極性電極の物性等により決定すればよいが、例えば、活性炭 100 重量部に対して熱硬化性樹脂 0.5 ~ 100 重量部、好ましくは 1 ~ 50 重量部という範囲を挙げることができる。

【0017】尚、場合によっては、上記成分に加え、膨張黒鉛、グラファイト、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、金属粉末等の導電化剤を添加してもよい。

【0018】次に、必要に応じ、上記成分よりなる活性炭混合物を所定の大きさに成型するのであって、この成型工程は、加圧成型、静水成型、押し出し成型、射出成型、ベルトプレス、ロールプレス等の従来公知の方法によって行うことができる。尚、活性炭混合物の形状によっては、この成型工程を省略することができる。

【0019】そして、成型された上記活性炭混合物中に存在する、繊維成分を蒸散させるための熱処理を行う。この工程で用いられる雰囲気は、従来公知のガスを使えばよく、例えば真空、アルゴン、水素等の非酸化性ガス、或いは、空気、炭酸ガス、酸素、プロパンガス等の酸化性ガスより選ばれた 1 種類又は 2 種類以上の混合ガスを用いることができる。尚、この工程での熱処理温度は、活性炭混合物中の繊維成分或いは活性炭及び熱硬化性樹脂の熱分解特性等により決定することができるが、例えば 100℃ ~ 600℃、好ましくは 150℃ ~ 550℃で行えばよい。

【0020】上記の熱処理工程は、あらかじめ繊維成分を蒸散させることにより後述の焼成工程の時間を短縮させるために行うものであるため、省略することもできる。

【0021】上記のようにして得られた熱処理活性炭混合物を次に焼成する。この焼成工程は、従来公知のいずれの方法によってもよく、例えば、真空、アルゴン、水素等の非酸化雰囲気下で行うことができる。尚、この工程での焼成温度に上限はないが、例えば 600℃ ~ 3000℃、好ましくは 700 ~ 1500℃で行えばよい。3000℃より高い温度での焼成は、焼成炉の酸化消耗が激しくなり現実的とはいえず、600℃より低い温度での焼成では電極の内部抵抗が高くなり容量が低下してしまうことがある。

【0022】最後に、焼成した活性炭組成物を所定の形状に切断することにより、本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極とすることができる。切断方法は従来公知のいずれの方法を用いてもよく、例えば、カッターによる切断、超音波切断等の方法を挙げることができる。

【0023】勿論、切断は焼成後でなくとも、例えば前記熱処理後であっても、又、その前に行ってもよく、活性炭混合物の形状によっては省略することもできる。

【0024】而して、このようにして得られた本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極は、主として活性炭と熱硬化樹脂とを含む混合物を焼成することにより得られる固体状活性炭よりなると共に、その表面、内部又はその双方に前記固体状活性炭の存在しない不連続部を有するものであり、ここでいう不連続部とは、孔、空隙、凹所、溝等を意味し、前記繊維成分が蒸散することにより、当該繊維成分の形状を型として生じたもの、或いは、このようにして形成された孔等が、熱処理／焼成の活性炭混合物の収縮により変形、圧縮されて生じたものである。

【0025】特に、本発明では上記加熱により蒸散し得る成分として繊維成分を使用しており、この繊維成分は、その高いアスペクト比により成型時の圧力によって一方向に揃う傾向があるため、例えば熱処理工程において繊維成分を蒸散させた後に活性炭混合物を不活性ガスにより焼成すれば、繊維成分の形状に対応する連通孔等の不連続部を有する分極性電極を作製することが可能となる。

【0026】更に、加熱或いは焼成した後の切断方向によっては、分極性電極とした場合の電極面の平面方向或いは略平面方向へ向かう孔又は電極面の垂直方向或いは略垂直方向へ向かう孔を有し、電解液の含浸が容易な分極性電極を作製することも可能となる。

【0027】尚、上記不連続部が孔の場合、本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極における細孔分布は、直径 1 nm 乃至 5 mm の細孔を対象として計算した場合に、それら直径 1 nm 乃至 5 mm の細孔が全細孔の 95 % 以上となる。又、本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極における気孔率（極性電極中の全細孔容積の割合）は 20 乃至 80 % となる。

【0028】このようにして得られた電気二重層キャパシタ用分極性電極を適宜の集電体に固着することにより、内部抵抗の低い本発明の電気二重層キャパシタとすることができるのである。

【0029】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。

【0030】実施例 1

ポリカルボジイミド樹脂粉末（平均粒径 10 μm）と活性炭粉末（平均粒径 10 μm、比表面積 1800 m²/g）及びポリビニルアルコール短繊維（繊維径 20 μm、繊維長 3 mm）を混合した。その組成を表 1 に示す。尚、表 1 の数値は重量部を表す（以下、量比を示す場合は、実施例において同様である）。

【表 1】

番号	活性炭	熱硬化性樹脂	ポリビニルアルコール短繊維
1-1	100	0.5	0.01
1-2	100	0.5	100
1-3	100	100	0.01
1-4	100	100	100

【0031】これらの混合物をボールミルで24時間混合した。その後、内寸が50mm角の型枠内に入れ、1000℃で30分間、30kg/cm²の圧力で加圧成形した。この成型品を400℃まで空気中で熱処理し、繊維状物を蒸散させ、窒素ガス雰囲気下で900℃まで焼成を行った。この焼成品をその連通孔が電極面に対して垂直になるように切断し、厚み3mmの板状電極を作製し、気孔率及び直径1nm～5mmの細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。集電体としてガラス状炭素（日清紡績製）を用い、集電体と上記分極性

電極とを導電性接着剤で接着した。正極及び負極にこれらの接着剤を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。1kHz、10mAの定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より、等価直列抵抗を求めた。気孔率、直径1nm～5mmの細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表2に示す。

【表2】

番号	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径1nm～5mm細孔が全細孔に占める割合 (%)
1-1	4.00	40	95
1-2	1.00	80	98
1-3	2.00	20	95
1-4	0.50	70	96

【0032】実施例2

フェノール樹脂粉末（平均粒径10μm）と活性炭粉末（平均粒径10μm、比表面積1800m²/g）及び

ポリビニルアルコール短繊維（繊維径20μm、繊維長3mm）を混合した。その組成を表3に示す。

【表3】

番号	活性炭	熱硬化性樹脂	ポリビニルアルコール短繊維
2-1	100	0.5	0.01
2-2	100	0.5	100
2-3	100	100	0.01
2-4	100	100	100

【0033】これらの混合物をボールミルで24時間混合した。その後、内寸が50mm角の型枠内に入れ、1000℃で30分間、30kg/cm²の圧力で加圧成形した。この成型品を400℃まで空気中で熱処理し、繊維状物を蒸散させ、窒素ガス雰囲気下で900℃まで焼成を行った。この焼成品をその連通孔が電極面に対して平行になるように切断を行い、厚み3mmの板状電極を作製し、気孔率及び直径1nm～5mmの細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。集電体としてガラス状炭素（日清紡績製）を用い、集電体と上記分極性

電極とを導電性接着剤で接着した。正極及び負極にこれらの接着剤を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート水溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。1kHz、10mAの定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より、等価直列抵抗を求めた。気孔率、直径1nm～5mmの細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表4に示す。

【表4】

番号	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径1nm~5mm細孔が全細孔に占める割合 (%)
2-1	4.20	43	96
2-2	1.06	80	99
2-3	2.12	20	95
2-4	0.53	72	96

【0034】実施例3

ポリカルボジイミド樹脂粉末 (平均粒径 $10\mu\text{m}$) と活性炭粉末 (平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$) 及びポリビニルアルコール短繊維 (繊維径 $20\mu\text{m}$ 、繊維長 3mm)、膨張黒鉛粉末 (平均粒径 $10\mu\text{m}$) を混合した。その組成を表5に示す。

【表5】

番号	活性炭	ポリカルボジイミド樹脂	膨張黒鉛	ポリビニルアルコール短繊維
3-1	100	0.5	0.01	0.01
3-2	100	0.5	0.01	100
3-3	100	0.5	1000	0.01
3-4	100	0.5	1000	100
3-5	100	100	0.01	0.01
3-6	100	100	0.01	100
3-7	100	100	1000	0.01
3-8	100	100	1000	100

【0035】これらの混合物をボールミルで24時間混合した。その後、内寸が50mm角の型枠に入れ、 100°C で30分間、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形した。この成型品を 400°C まで空气中で熱処理し、繊維状物を蒸散させ、窒素ガス雰囲気下で 900°C まで焼成を行った。この焼成品をその連通孔が電極面に対して垂直になるように切断を行い、厚み3mmの板状電極を作製し、気孔率及び直径1nm~5mmの細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。集電体としてガラス状炭素 (日清紡績製) を用い、集電体と上記分

極性電極とを導電性接着剤で接着した。正極及び負極にこれらの接着品を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。1kHz、10mAの定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より、等価直列抵抗を求めた。気孔率、直径1nm~5mmの細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表6に示す。

【表6】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)	気孔率 (%)	直径 1 nm ~ 5 mm 細孔が 全細孔に占める割合 (%)
3-1	3000	41	95
3-2	750	79	98
3-3	100	22	95
3-4	25	75	98
3-5	2700	31	95
3-6	960	80	99
3-7	30	20	95
3-8	7	70	96

【0036】実施例4

実施例1で作製した分極性電極を使い、正極及び負極を作製し、30wt%の H_2SO_4 水溶液中に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を算出した。結果を表7に示す。又、200Aの電流を充放電した後の電極の観察結果を表19に示す。

【表7】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)
1-1	65
1-2	15
1-3	31
1-4	8

【0037】実施例5

フェノール樹脂粉末（平均粒径 $10\mu m$ ）と活性炭粉末（平均粒径 $10\mu m$ 、比表面積 $1800m^2/g$ ）及びポリビニルアルコール短繊維（繊維径 $20\mu m$ 、繊維長3mm）とを混合した。その組成を表8に示す。

【表8】

番号	活性炭	フェノール樹脂	ポリビニルアルコール短繊維
5-1	100	0.5	0.01
5-2	100	0.5	100
5-3	100	100	0.01
5-4	100	100	100

【0038】この混合物をボールミルで24時間攪拌し混合した。その後、内寸が50mm角の型枠内に入れ、 $100^\circ C$ で30分間、 $30kg/cm^2$ の圧力で加圧成形した。この成型品を $400^\circ C$ まで空気中で熟処理し、繊維状物を蒸散させ、窒素ガス雰囲気下で $900^\circ C$ まで焼成を行った。この焼成品をその連通孔が電極面に対して垂直になるように切断を行い、厚み3mmの板状電極を作製し、気孔率及び直径1nm~5mmの細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。実施例1

と同様に上記分極性電極を集電体（日清紡績製のガラス状炭素）と導電性接着剤で接着した。次に正極及び負極にこれらの接着品を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例1と同様の方法で、等価直列抵抗を測定した。気孔率、直径1nm~5mmの細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表9に示す。

【表9】

番号	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径1 nm~5 mm細孔が 全細孔に占める割合 (%)
5-1	6.00	40	95
5-2	1.20	80	98
5-3	2.70	20	95
5-4	0.70	70	96

【0039】実施例6

上記実施例1で作製した分極性電極の中で番号1-2のものを、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸

して電気二重層キャパシタを作製した。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表10に示す。

【表10】

サイクル数 (回)	1	100	500	1000
等価直列抵抗 (Ω)	1.00	1.01	1.01	1.02

【0040】実施例7

上記実施例1で作製した分極性電極の中で番号1-2のものを、正極及び負極にこれらの電極厚が1、3、5 mmの3種類の異なる成型板を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカ

ーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例1と同様の方法で、等価直列抵抗を測定した。結果を表11に示す。

【表11】

電極厚 (mm)	1	3	5
等価直列抵抗 (Ω)	0.8	1.0	1.2

【0041】比較例1

ポリカルボジイミド樹脂粉末 (平均粒径10 μ m) と活性炭粉末 (平均粒径10 μ m、比表面積1800 m^2/g) とを混合した。その組成を表12に示す。

【表12】

	活性炭	ポリカルボジイミド樹脂
比1-1	100	0.5
比1-2	100	100

圧成形し、窒素ガス雰囲気下で900℃まで焼成を行った。厚み3 mmの板状電極を作製し、気孔率及び直径1 nm~5 mmの細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。実施例1と同様に上記分極性電極を集電体 (日清紡製のガラス状炭素) と導電性接着剤で接着した。次に、正極及び負極にこれらの成型板を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。気孔率、直径1 nm~5 mmの細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表13に示す。

【表13】

	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径1 nm~5 mm細孔が 全細孔に占める割合 (%)
比1-1	70	85	99
比1-2	37	10	12

【0043】比較例2

上記実施例1で作製した分極性電極の中で番号1-1のものを、正極及び負極にこれらの電極厚が1、3、5 mmの3種類の異なる成型板を用い、1モル/lのテ

トラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例1と同様の方法で、等価直列抵抗を測定した。結果を表14に示す。

【表 14】

電極厚 (mm)	1	3	5
等価直列抵抗 (Ω)	50	70	280

【0044】比較例3

フェノール樹脂粉末 (平均粒径 $10\mu\text{m}$) と活性炭粉末 (平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$) を混合した。その組成を表 15 に示す。

【表 15】

	活性炭	フェノール樹脂
比 3-1	100	0.5
比 3-2	100	100

【0045】これらの混合物をボールミルで 24 時間混合した。その後、内寸が 50mm 角の型枠内に入れ、 100°C で 30 分間、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形

	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径 $1\text{nm} \sim 5\text{mm}$ 細孔が全細孔に占める割合 (%)
比 3-1	100	84	99
比 3-2	47	9	11

【0046】比較例4

比較例 3 で作製した分極性電極を用い、正極及び負極を作製し、30wt%の H_2SO_4 水溶液中に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、実施例 1 と同様の方法により等価直列抵抗を測定した。結果を表 17 に示す。又、200Aの充放電した後の電極の観察結果を表 19 に示す。

【表 17】

	等価直列抵抗 (Ω)
比 3-1	30
比 3-2	12

【0047】比較例5

サイクル数 (回)	1	100	500	1000
等価直列抵抗 (Ω)	21	50	153	221

【表 19】

し、窒素ガス雰囲気下で 900°C まで焼成を行った。厚み 3mm の板状電極を作製し、気孔率及び直径 $1\text{nm} \sim 5\text{mm}$ の細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。集電体としてガラス状炭素 (日清紡績製) を用い、集電体と上記分極性電極とを導電性接着剤で接着した。正極及び負極にこれらの接着品を用い、1モル/l のテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。1kHz、10mA の定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より、等価直列抵抗を求めた。気孔率、直径 $1\text{nm} \sim 5\text{mm}$ の細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表 16 に示す。

【表 16】

かさ密度が $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ であり、電極面に対して垂直方向に発泡が施されているフェノールフォームを窒素ガス雰囲気下、 900°C で焼成し、引き続き窒素ガスと炭酸ガスの混合ガス中で 3 時間保持し、賦活処理を行った。賦活処理物の気孔率及び直径 $1\text{nm} \sim 5\text{mm}$ の細孔が全細孔に占める割合を、水銀圧入法により測定したところ、それぞれ 15%、93% であった。この賦活処理物を $10\text{mm}\phi \times 3\text{mm}$ の大きさに切断し、ガラス状炭素 (日清紡績社製) とを導電性接着剤を用いて接着した。1モル/l のテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例 1 と同様の方法で 1、100、500、1000 サイクル目の、等価直列抵抗を測定した。結果を表 18 に示す。

【表 18】

	外 観
1-1	異常なし
1-2	異常なし
1-3	異常なし
1-4	異常なし
比3-1	電極がボロボロに崩壊していた
比3-2	電極がボロボロに崩壊していた

【0048】比較例6

比較例1で作製した分極性電極の中で番号比1-1のも

	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径1nm～5mm細孔が 全細孔に占める割合 (%)
比4-1	200	85	90
比4-2	500	87	10

【0049】以上から明らかなように、本発明の電気二重層キャパシタは、その内部抵抗が十分に低く、且つ、

のを用い、ドリルで直径8mmφの穴をあけ分極性電極とし、気孔率及び直径1nm～5mmの細孔が全細孔に占める割合を、水銀圧入法により測定した。実施例1と同様に上記分極性電極を集電体（日清紡績製ガラス状炭素）と導電性接着剤で接着した。次に正極及び負極にこれらの成形板を用い、1mol/lのテトラブチルアンモニウムパークレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製し、静電容量を測定した。実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。気孔率、直径1nm～5mmの細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表20に示す。

【表20】

サイクル寿命の長い優れたものである。

【手続補正書】

【提出日】平成7年2月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】電気二重層キャパシタ用分極性電極、その製造方法及び前記分極性電極を使用した電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項1】主として活性炭と熟硬化樹脂とを含む混合物を焼成することにより得られる固体状活性炭よりなり、その表面及び／又は内部に前記固体状活性炭の存在しない不連続部を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項2】固体状活性炭は、主として活性炭と熟硬化樹脂とを含む混合物を非酸化性雰囲気中で焼成したものである請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項3】固体状活性炭の存在しない不連続部が孔である請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項4】固体状活性炭の存在しない不連続部が、分極性電極に形成した場合の電極面の平面方向或いは略平面方向へ向かう孔である請求項3に記載の電気二重層

キャパシタ用分極性電極。

【請求項5】固体状活性炭の存在しない不連続部が、分極性電極に形成した場合の電極面の垂直方向或いは略垂直方向へ向かう孔である請求項3に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項6】固体状活性炭の存在しない不連続部としての孔が、直径1nm乃至5mmの細孔を対象とした場合にそれら細孔が全細孔の95%以上となるものである請求項3に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項7】固体状活性炭の存在しない不連続部としての孔が、それらの気孔率が20乃至80%のものである請求項3に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項8】固体状活性炭の存在しない不連続部が、連通孔である請求項3に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項9】固体状活性炭の存在しない不連続部が、主として活性炭と熟硬化樹脂との混合物に対し、加熱により蒸散し得る繊維成分を添加し、この混合物を加熱することにより形成されたものである請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項10】加熱により蒸散し得る繊維成分が、合成繊維又は天然繊維である請求項9に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項11】加熱により蒸散し得る繊維成分が、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリスチレン、ポ

リブロビレン、ポリエステル、ポリエチレングリコール、セルロース等である請求項 10 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 12】 主として活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、この混合物を焼成して前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 13】 主として活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、この混合物を熱処理して前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させ、その後前記混合物を焼成することを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 14】 加熱により蒸散し得る繊維成分が、合成繊維又は天然繊維である請求項 12 又は 13 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 15】 加熱により蒸散し得る繊維成分が、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブロビレン、ポリエステル、ポリエチレングリコール、セルロース等である請求項 14 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 16】 活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分との混合物を所定の形状に成型する工程を含む請求項 12 又は 13 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 17】 適宜の形状に切断する工程を含む請求項 12 又は 13 に記載の電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項 18】 請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の分極性電極を、少なくとも一組の正極及び負極として用いると共に、電解液を含浸してなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 19】 正極及び負極は、適宜の集電体に固着されている請求項 18 に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 20】 主として活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、この混合物を熱処理することにより、前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造に用いる成型体。

【請求項 21】 主として活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、この混合物を焼成することにより、前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造に用いる成型体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気二重層キャパシタ用分極性電極、その製造方法及び前記分極性電極を使用した電気二重層キャパシタに関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 電気二重層キャパシタは、小型で大容量のキャパシタとしてマイコンのメモリ等のバックアップ用電源として用いられているが、現在商品化されている電気二重層キャパシタは、内部抵抗が高いためにせいぜい数 mA 程度までの充放電しかできず、従って、内部抵抗が低く、数 A ～数百 A の大電流を瞬時に充放電することのできる電気二重層キャパシタの開発が望まれているのが現状である。

【0003】 従来より、電気二重層キャパシタ用の分極性電極については、大電流を充放電することのできる分極性電極を提供するためにさまざまな提案がなされており、例えば、活性炭粉末を電解液と混合してペースト状にしたもの（特開平 1-102914 号公報参照）や、活性炭素繊維（特開平 3-141629 号公報参照）の利用が提案されている。しかしながら、上記活性炭や活性炭素繊維を用いた分極性電極には、活性炭同士の接触が弱いために内部抵抗が高くなったり、或いは、粉落ちや繊維の脱落による容量の低下といった問題点がある。

【0004】 そこで、活性炭粉末とフェノールとを混合して不活性雰囲気中で焼成することにより得られる分極性電極が提案されている（特開平 4-288361 号公報参照）が、電極が厚くなると十分に電解液が浸透できず、その結果、キャパシタとして組み立てたときに内部抵抗が増加するという欠点がある。又、電極方向に対して垂直な発泡を施したフェノールフォームを焼成賦活した活性炭炭素多孔体が提案されている（特開平 4-177713 号公報参照）が、このブロック状のカーボンフォームを賦活することによって得た分極性電極では、内部抵抗の増加や粉落ち等の問題は解決できるものの、賦活が表面にとどまって内部まで十分に行われないうちに、単位体積又は単位重量当たりの静電容量を大きくすることが困難という難点がある。

【0005】 更に、発泡剤としてフォーム中に含まれている微量のアルカリ金属或いはアルカリ土類金属が、キャパシタとして組み立てたときサイクル寿命の劣化の原因となるという欠点もあつた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の欠点を解決して、内部抵抗が低く、数 A ～数百 A の大電流を瞬時に充放電することのできる電気二重層キャパシタ用分極性電極、その製造方法及びその分極性電極を使用した電気二重層キャパシタを提供することを目的としてなされた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明が採用した電気二重層キャパシタ用分極性電極の構成は、主として活性炭と熱硬化樹脂とを含む混合物を焼成することにより得られる固体状活性炭よりなり、共に、その表面及び／又は内部に前記固体状活性炭の存在しない不連続部を有することを特徴とするものであ

り、又、その製造方法の構成は、主として活性炭と熱硬化樹脂及び加熱により蒸散し得る繊維成分とを混合し、必要に応じこの混合物を熱処理して前記加熱により蒸散し得る繊維成分を蒸散させ、その後前記混合物を焼成することを特徴とするものである。

【0008】更に、上記目的を達成するために本発明が採用した電気二重層キャパシタの構成は、上記本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極を、少なくとも一組の正極及び負極として用いると共に、電解液を含浸してなることを特徴とするものである。

【0009】即ち、本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究の結果、表面及び／又は内部に連通孔等の不連続部を有する分極性電極が、電解液の含浸性に優れ、分極性電極内に保持されている電解液中のイオンの移動が容易になるので、その結果、電極が厚くても内部抵抗が低く、且つ、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の発泡材を全く含まなくてもよいので、サイクル寿命の長い電気二重層キャパシタを得ることができるのではないかという着想を得、更に研究を続けて本発明を完成させたのである。

【0010】以下に本発明を説明する。

【0011】本発明で用いられる活性炭としては、オガ屑、椰子がら等の天然植物、又は、石炭、石油等から得られる芳香族多環縮合物、或いは、フェノール系、アクリル系、芳香族ポリアミド系、セルロース系等の合成樹脂を炭化し、常法によって賦活したものを挙げることができる、特に限定はされない。又、上記活性炭の形状としては、粉末状、粒状、繊維状等の任意のものを挙げる事ができ、その比表面積も特に限定されないが、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0012】本発明で用いられる熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリカルボジミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等の周知の樹脂を挙げることができる、この成分についても特に限定はされない。

【0013】又、本発明で用いられる加熱により蒸散し得る繊維成分としては、後述する本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法における熱処理温度或いは焼成温度により蒸散し得る合成繊維又は天然繊維であればよく、特に限定されないが、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレングリコール、セルロース等を挙げることができる（以下、単に繊維成分と略記する）。

【0014】本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極を製造するには、まず、上記活性炭と、熱硬化性樹脂及び繊維成分とを混合して活性炭混合物を得るのであり、この混合工程では、通常上記のような成分の混合に使用されている攪拌棒、ニーダー、ボールミル、ミキサー、スタティックミキサー、リボンミキサー等による周知の方法を採用することができる。

【0015】上記活性炭と繊維成分との量比は、目的とする分極性電極の物性等により決定することができるが、例えば、活性炭の100重量部に対して繊維成分を0.01～100重量部、好ましくは0.05～80重量部という範囲を挙げることができる。尚、繊維成分がこの範囲より少ないと、後述する焼成の際の収縮により固体状活性炭の存在しない不連続部が閉塞されてしまうことがあり、電解液の含浸性が向上せず、内部抵抗が高くなってしまふことがあり、逆にこの範囲より多いと、電極の強度が低くなり、実際の使用に耐えられなくなってしまうことがある。

【0016】一方、活性炭と熱硬化性樹脂との量比についても、目的とする分極性電極の物性等により決定すればよいが、例えば、活性炭100重量部に対して熱硬化性樹脂0.5～100重量部、好ましくは1～50重量部という範囲を挙げることができる。

【0017】尚、場合によっては、上記成分に加え、膨張黒鉛、グラファイト、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、金属粉末等の導電化剤を添加してもよい。

【0018】次に、必要に応じ、上記成分よりなる活性炭混合物を所定の大きさに成型するのであって、この成型工程は、加圧成型、静水成型、押し出し成型、射出成型、ベルトプレス、ロールプレス等の従来公知の方法によって行うことができる。尚、活性炭混合物の形状によっては、この成型工程を省略することができる。

【0019】そして、成型された上記活性炭混合物中に存在する、繊維成分を蒸散させるための熱処理を行う。この工程で用いられる雰囲気は、従来公知のガスを使えばよく、例えば真空、アルゴン、水素等の非酸化性ガス、或いは、空気、炭酸ガス、酸素、プロパンガス等の酸化性ガスより選ばれた1種類又は2種類以上の混合ガスを用いることができる。尚、この工程での熱処理温度は、活性炭混合物中の繊維成分或いは活性炭及び熱硬化性樹脂の熱分解特性等により決定することができるが、例えば100℃～600℃、好ましくは150℃～550℃で行えばよい。

【0020】上記の熱処理工程は、あらかじめ繊維成分を蒸散させることにより後述の焼成工程の時間を短縮させるために行うものであるので、省略することもできる。

【0021】上記のようにして得られた熱処理活性炭混合物を次に焼成する。この焼成工程は、従来公知のいずれの方法によってもよく、例えば、真空、アルゴン、水素等の非酸化雰囲気下で行うことができる。尚、この工程での焼成温度に上限はないが、例えば600℃～3000℃、好ましくは700～1500℃で行えばよい。3000℃より高い温度での焼成は、焼成炉の酸化消耗が激しくなり現実的とはいえない難く、600℃より低い温度での焼成では電極の内部抵抗が高くなり容量が低下し

てしまうことがある。

【0022】最後に、焼成した活性炭組成物を所定の形状に切断することにより、本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極とすることができる。切断方法は従来公知のいずれの方法を用いてもよく、例えば、カッターによる切断、超音波切断等の方法を挙げることができる。

【0023】勿論、切断は焼成後でなくとも、例えば前記熟処理後であっても、又、その前に行ってもよく、活性炭混合物の形状によっては省略することもできる。

【0024】而して、このようにして得られた本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極は、主として活性炭と熱硬化樹脂とを含む混合物を焼成することにより得られる固体状活性炭よりなると共に、その表面、内部又はその双方に前記固体状活性炭の存在しない不連続部を有するものであり、ここでいう不連続部とは、孔、空隙、凹所、溝等を意味し、前記繊維成分が蒸散することにより、当該繊維成分の形状を型として生じたもの、或いは、このようにして形成された孔等が、熟処理／焼成の活性炭混合物の収縮により変形、圧縮されて生じたものである。

【0025】特に、本発明では上記加熱により蒸散し得る成分として繊維成分を使用しており、この繊維成分は、その高いアスペクト比により成型時の圧力によって一方向に揃う傾向があるため、例えば熟処理工程において繊維成分を蒸散させた後に活性炭混合物を不活性ガスにより焼成すれば、繊維成分の形状に対応する連通孔等の不連続部を有する分極性電極を作製することが可能となる。

【0026】更に、加熱或いは焼成した後の切断方向によっては、分極性電極とした場合の電極面の平面方向或いは略平面方向へ向かう孔又は電極面の垂直方向或いは略垂直方向へ向かう孔を有し、電解液の含浸が容易な分極性電極を作製することも可能となる。

【0027】尚、上記不連続部が孔の場合、本発明の電

気二重層キャパシタ用分極性電極における細孔分布は、直径1nm乃至5mmの細孔を対象として計算した場合に、それら直径1nm乃至5mmの細孔が全細孔の95%以上となる。又、本発明の電気二重層キャパシタ用分極性電極における気孔率（極性電極中の全細孔容積の割合）は20乃至80%となる。

【0028】このようにして得られた電気二重層キャパシタ用分極性電極を、例えば適宜の集電体に固着して正極及び負極とすると共に、これらに対し適宜の電解液を含浸することにより、内部抵抗の低い本発明の電気二重層キャパシタとすることができるのである。尚、電解液としては、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ニトロメタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、又はこれらの混合溶液に、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、テトラアルキルアンモニウム、テトラフルオロボレートを溶解した有機電解液、又は、水に KOH 、 NaOH 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 を溶解した水性電解液を例示することができる。

【0029】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。

【0030】実施例1

ポリカルボジミド樹脂粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）と活性炭粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$ ）及びポリビニルアルコール短繊維（繊維径 $20\mu\text{m}$ 、繊維長 3mm ）を混合した。その組成を表1に示す。尚、表1の数値は重量部を表す（以下、量比を示す場合は、実施例において同様である）。

【表1】

番号	活性炭	熱硬化性樹脂	ポリビニルアルコール短繊維
1-1	100	0.5	0.01
1-2	100	0.5	100
1-3	100	100	0.01
1-4	100	100	100

【0031】これらの混合物をボールミルで24時間混合した。その後、内寸が50mm角の型枠内に入れ、 100°C で30分間、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形した。この成型品を 400°C まで空气中で熟処理し、繊維状物を蒸散させ、窒素ガス雰囲気下で 900°C まで焼成を行った。この焼成品をその連通孔が電極面に対して垂直になるように切断し、厚み3mmの板状電極を作製し、気孔率及び直径1nm〜5mmの細孔が全細孔に占

める割合を水銀圧入法により測定した。集電体としてガラス状炭素（日清紡績製）を用い、集電体と上記分極性電極とを導電性接着剤で接着した。正極及び負極にこれらの接着品を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。1kHz、10mAの定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より、等価直列抵抗を求めた。気孔率、直径1n

m～5mmの細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗
を表2に示す。 【表2】

番号	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径1nm～5mm細孔が 全細孔に占める割合 (%)
1-1	4.00	40	95
1-2	1.00	80	98
1-3	2.00	20	95
1-4	0.50	70	96

【0032】実施例2

フェノール樹脂粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）と活性炭粉末
（平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$ ）及び
ポリビニルアルコール短繊維（繊維径 $20\mu\text{m}$ 、繊維長

3mm）を混合した。その組成を表3に示す。

【表3】

番号	活性炭	熱硬化性樹脂	ポリビニルアルコール短繊維
2-1	100	0.5	0.01
2-2	100	0.5	100
2-3	100	100	0.01
2-4	100	100	100

【0033】これらの混合物をボールミルで24時間混合した。その後、内寸が50mm角の型枠に入れ、 100°C で30分間、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形した。この成型品を 400°C まで空気中で熱処理し、繊維状物を蒸散させ、窒素ガス雰囲気下で 900°C まで焼成を行った。この焼成品をその連通孔が電極面に対して平行になるように切断を行い、厚み3mmの板状電極を作製し、気孔率及び直径1nm～5mmの細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。集電体としてガラス状炭素（日清紡績製）を用い、集電体と上記分

極性電極とを導電性接着剤で接着した。正極及び負極にこれらの接着品を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート水溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。 1kHz 、 10mA の定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より、等価直列抵抗を求めた。気孔率、直径1nm～5mmの細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表4に示す。

【表4】

番号	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径1nm～5mm細孔が 全細孔に占める割合 (%)
2-1	4.20	43	96
2-2	1.06	80	99
2-3	2.12	20	95
2-4	0.53	72	96

【0034】実施例3

ポリカルボジイミド樹脂粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）と活性炭粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$ ）及びポリビニルアルコール短繊維（繊維径 20μ

m、繊維長3mm）、膨張黒鉛粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を混合した。その組成を表5に示す。

【表5】

番号	活性炭	ポリカルボジイミド 樹脂	膨張黒鉛	ポリビニル アルコール短繊維
3-1	100	0.5	0.01	0.01
3-2	100	0.5	0.01	100
3-3	100	0.5	1000	0.01
3-4	100	0.5	1000	100
3-5	100	100	0.01	0.01
3-6	100	100	0.01	100
3-7	100	100	1000	0.01
3-8	100	100	1000	100

【0035】これらの混合物をボールミルで24時間混合した。その後、寸が50mm角の型枠内に入れ、100℃で30分間、30kg/cm²の圧力で加圧成形した。この成型品を400℃まで空気中で熱処理し、繊維状物を蒸散させ、窒素ガス雰囲気下で900℃まで焼成を行った。この焼成品をその連通孔が電極面に対して垂直になるように切断を行い、厚み3mmの板状電極を作製し、気孔率及び直径1nm～5mmの細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。集電体としてガラス状炭素（日清紡績製）を用い、集電体と上記分

極性電極とを導電性接着剤で接着した。正極及び負極にこれらの接着品を用い、1モル/lのテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。1kHz、10mAの定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より、等価直列抵抗を求めた。気孔率、直径1nm～5mmの細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表6に示す。

【表6】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)	気孔率 (%)	直径1nm～5mm細孔が 全細孔に占める割合 (%)
3-1	3000	41	95
3-2	750	79	98
3-3	100	22	95
3-4	25	75	98
3-5	2700	31	95
3-6	980	80	99
3-7	30	20	95
3-8	7	70	96

【0036】実施例4

実施例1で作製した分極性電極を使い、正極及び負極を作製し、30wt%のH₂SO₄水溶液中に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を算出した。結果を表7に示す。又、200Aの電流を充放電した後の電極の観察結果を表19に示す。

【表7】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)
1-1	65
1-2	15
1-3	31
1-4	8

【0037】実施例5

フェノール樹脂粉末（平均粒径10μm）と活性炭粉末

(平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$) 及び
ポリビニルアルコール短繊維 (繊維径 $20\mu\text{m}$ 、繊維長
 3mm) とを混合した。その組成を表 8 に示す。

【表 8】

番号	活性炭	フェノール樹脂	ポリビニルアルコール短繊維
5-1	100	0.5	0.01
5-2	100	0.5	100
5-3	100	100	0.01
5-4	100	100	100

【0038】この混合物をボールミルで 24 時間攪拌し混合した。その後、内寸が 50mm 角の型枠内に入れ、 100°C で 30 分間、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形した。この成型品を 400°C まで真空中で熱処理し、繊維状物を蒸散させ、窒素ガス雰囲気下で 900°C まで焼成を行った。この焼成品をその連通孔が電極面に対して垂直になるように切断を行い、厚み 3mm の板状電極を作製し、気孔率及び直径 $1\text{nm}\sim 5\text{mm}$ の細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。実施例 1 と同様に上記分極性電極を集電体 (日清紡績製のガラス

状炭素) と導電性接着剤で接着した。次に正極及び負極にこれらの接着品を用い、1 モル/l のテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例 1 と同様の方法で、等価直列抵抗を測定した。気孔率、直径 $1\text{nm}\sim 5\text{mm}$ の細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表 9 に示す。

【表 9】

番号	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径 $1\text{nm}\sim 5\text{mm}$ 細孔が全細孔に占める割合 (%)
5-1	6.00	40	95
5-2	1.20	80	98
5-3	2.70	20	95
5-4	0.70	70	98

【0039】実施例 6

上記実施例 1 で作製した板状電極の中で番号 1-2 の電気二重層キャパシタに対応するものを用い、実施例 1 と同様に 1 モル/l のテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して電

気二重層キャパシタを作製した。実施例 1 と同様の方法で 1、100、500、1000 サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表 10 に示す。

【表 10】

サイクル数 (回)	1	100	500	1000
等価直列抵抗 (Ω)	1.00	1.01	1.01	1.02

【0040】実施例 7

上記実施例 1 で作製した板状電極の中で番号 1-2 の電気二重層キャパシタに対応するものを用い、正極及び負極にこれらの電極厚が 1、3、5 mm の 3 種類の異なる成型板を用い、1 モル/l のテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含

浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例 1 と同様の方法で、等価直列抵抗を測定した。結果を表 11 に示す。

【表 11】

電極厚 (mm)	1	3	5
等価直列抵抗 (Ω)	0.8	1.0	1.2

【0041】比較例 1

ポリカルボジイミド樹脂粉末 (平均粒径 $10\mu\text{m}$) と活

性炭粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$ ）とを混合した。その組成を表 12 に示す。

【表 12】

	活性炭	ポリカルボジイミド樹脂
比 1-1	100	0.5
比 1-2	100	100

【0042】これらの混合物をボールミルで 24 時間攪拌し混合した。その後、内寸が 50mm 角の型枠内に入れ、 100°C で 30 分間、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形し、窒素ガス雰囲気下で 900°C まで焼成を行っ

た。厚み 3mm の板状電極を作製し、気孔率及び直径 $1\text{nm}\sim 5\text{mm}$ の細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。実施例 1 と同様に上記分極性電極を集電体（日清紡績製のガラス状炭素）と導電性接着剤で接着した。次に、正極及び負極にこれらの成形板を用い、1 モル/l のテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例 1 と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。気孔率、直径 $1\text{nm}\sim 5\text{mm}$ の細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表 13 に示す。

【表 13】

	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径 $1\text{nm}\sim 5\text{mm}$ 細孔が全細孔に占める割合 (%)
比 1-1	70	85	99
比 1-2	37	10	12

【0043】比較例 2

上記実施例 1 で作製した板状電極の中で番号 1-1 の電気二重層キャパシタに対応するものを用い、正極及び負極にこれらの電極厚が 1、3、5mm の 3 種類の異なる成形板を用い、1 モル/l のテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含

浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例 1 と同様の方法で、等価直列抵抗を測定した。結果を表 14 に示す。

【表 14】

電極厚 (mm)	1	3	5
等価直列抵抗 (Ω)	50	70	280

【0044】比較例 3

フェノール樹脂粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）と活性炭粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$ ）を混合した。その組成を表 15 に示す。

【表 15】

	活性炭	フェノール樹脂
比 3-1	100	0.5
比 3-2	100	100

【0045】これらの混合物をボールミルで 24 時間混合した。その後、内寸が 50mm 角の型枠内に入れ、 100°C で 30 分間、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形

し、窒素ガス雰囲気下で 900°C まで焼成を行った。厚み 3mm の板状電極を作製し、気孔率及び直径 $1\text{nm}\sim 5\text{mm}$ の細孔が全細孔に占める割合を水銀圧入法により測定した。集電体としてガラス状炭素（日清紡績製）を用い、集電体と上記分極性電極とを導電性接着剤で接着した。正極及び負極にこれらの接着品を用い、1 モル/l のテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。1 kHz、10mA の定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より、等価直列抵抗を求めた。気孔率、直径 $1\text{nm}\sim 5\text{mm}$ の細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表 16 に示す。

【表 16】

	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径 1 nm ~ 5 mm 細孔が 全細孔に占める割合 (%)
比 3-1	100	84	99
比 3-2	47	9	11

【0046】比較例4

比較例3で作製した分極性電極を用い、正極及び負極を作製し、30wt%の H_2SO_4 水溶液中に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法により等価直列抵抗を測定した。結果を表17に示す。又、200Aの充放電した後の電極の観察結果を表18に示す。

【表17】

	等価直列抵抗 (Ω)
比 4-1	30
比 4-2	12

【表18】

	外 観
4-1	異常なし
4-2	異常なし
4-3	異常なし
4-4	異常なし
比 4-1	電極がポロポロに崩壊していた
比 4-2	電極がポロポロに崩壊していた

サイクル数 (回)	1	100	500	1000
等価直列抵抗 (Ω)	21	50	153	221

【0048】比較例6

比較例1で作製した板状電極を用い、ドリルで直径8mm ϕ の穴をあけ分極性電極とし、気孔率及び直径1nm~5mmの細孔が全細孔に占める割合を、水銀圧入法により測定した。実施例1と同様に上記分極性電極を集電体(日清紡績製ガラス状炭素)と導電性接着剤で接着した。次に正極及び負極にこれらの成形板を用い、1mol/lのテトラブチルアンモニウムパークレートのプロ

【0047】比較例5

かさ密度が0.1g/cm³であり、電極面に対して垂直方向に発泡が施されているフェノールフォームを窒素ガス雰囲気下、900℃で焼成し、引き続き窒素ガスと炭酸ガスの混合ガス中で3時間保持し、賦活処理を行った。賦活処理物の気孔率及び直径1nm~5mmの細孔が全細孔に占める割合を、水銀圧入法により測定したところ、それぞれ15%、93%であった。この賦活処理物を10mm ϕ ×3mm tの大きさに切断し、ガラス状炭素(日清紡績社製)とを導電性接着剤を用いて接着した。1mol/lのテトラブチルアンモニウムパークレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の、等価直列抵抗を測定した。結果を表19に示す。

【表19】

ピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製し、静電容量を測定した。実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。気孔率、直径1nm~5mmの細孔が全細孔に占める割合、等価直列抵抗を表20に示す。

【表20】

	等価直列抵抗 (Ω)	気孔率 (%)	直径 1 nm ~ 5 mm 細孔が 全細孔に占める割合 (%)
比 6-1	200	85	90
比 6-2	500	87	10

【0049】以上から明らかなように、本発明の電気二重層キャパシタは、その内部抵抗が十分に低く、且つ、サイクル寿命の長い優れたものである。